

Attorney Docket No. 9363-4

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re: Liu et al  
Application No.: 10/820,605  
Filed: April 8, 2004  
For: COLOR-DEVELOPING AGENT RESIN COMPOSITION, EMULSION THEREOF AND  
METHOD FOR PREPARING THE SAME

Confirmation No.: 8194  
Group Art Unit: 1752

August 20, 2004

Mail Stop Missing Parts  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

**SUBMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT**

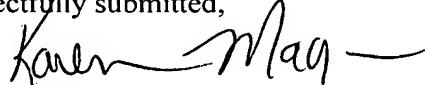
Sir:

Enclosed is a certified copy of the following Chinese priority document for the present application:

PCT/CN03/00916, filed April 8, 2004.

No fee is believed due with this submission; however, the Commissioner is hereby authorized to charge any deficiency, or credit any refund, to our Deposit Account No. 50-0220.

Respectfully submitted,

  
Karen A. Magri

Registration No. 41,965

**USPTO Customer No. 20792**  
Myers Bigel Sibley & Sajovec, P.A.  
Post Office Box 37428  
Raleigh, North Carolina 27627  
Telephone: (919) 854-1400  
Facsimile: (919) 854-1401

**CERTIFICATE OF EXPRESS MAILING**

Express Mail Label No. EV472533481US  
Date of Deposit: August 20, 2004

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR § 1.10 on the date indicated above and is addressed to: Mail Stop Missing Parts, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

  
Katie A. Chung

7-PCH03160023US

# 证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 日： 29. 10 月 2002 (29. 10. 03)

申 号： PCT/CN03/00916

申 类 别： 发明

发 名 称： 显色剂树脂组合物及其乳液和制备方法

发明 计人： 刘宗来

申 人： 刘宗来

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

中华人民共和国  
国家知识产权局局长

王景川

2004年07月12日

受理本

PCT

请 求 书

下列签字人请求按照

专利合作条约的规定处理本国际申请

由受理局填写

PCT/CN 03/00916

国际申请号

国际申请日 29.10.2003 (29.10.03)

RO/CN 中华人民共和国国家知识产权局  
受理局名称和“PCT 国际申请”

申请人或代理人的档案号 FPCH03160023  
(如果有) (限 12 个字符内)

第 I 栏 发明名称 显色剂树脂组合物及其乳液和制备方法

第 II 栏 申 请 人  该人也是发明人

姓名(或名称)和地址: (姓在前, 名在后; 法人应填写正式全称。地址应包括邮政编码和国名。如果下面未指明居所, 则本栏中指明地址的所属国为申请人的居所(即, 国家名称))

刘宗来

LIU, Zonglai

中国河南省新乡市新汲路 92 号 453003  
No. 92 Xinji Road, Xinxiang City, He'nan Province, 453003 China

电话号码

传真号码

电传号码

申请人在该局的注册号:

国籍(国家名称) CN

居所(国家名称) CN

该人是对下列

国家的申请人:  所有指定国  除美国以外的指定国  美国  补充栏中注明的国家

第 III 栏 其他申请人和/或(其他)发明人

姓名(或名称)和地址: (姓在前, 名在后; 法人应填写正式全称。地址应包括邮政编码和国名。如果下面未指明居所, 则本栏中指明地址的所属国为申请人的居所(即, 国家名称))

郭春莹

GUO, Chunying

中国河南省新乡市新汲路 92 号 453003  
No. 92 Xinji Road, Xinxiang City, He'nan Province, 453003 China

该人是:

申请人  
 申请人和发明人  
 发明人 (如果选择此方格不必填写以下诸项。)

申请人在该局的注册号:

国籍(国家名称) CN

居所(国家名称) CN

该人是对下列

国家的申请人:  所有指定国  除美国以外的指定国  美国  补充栏中注明的国家

其余申请人和/或发明人注明在续页中。

第 IV 栏 代 理 人 或 共 同 代 表; 或 通 信 地 址

下列人员被委托/已经被委托作为申请人向主管国际单位办理事务的:  代理人  共同代表

姓名(或名称)和地址: (姓在前, 名在后; 法人应填写正式全称。地址应包括邮政编码和国名。)

中国专利代理(香港)有限公司 CHINA PATENT AGENT(H.K.)LTD.

中华人民共和国香港特别行政区湾仔港湾道 23 号鹰君中心 22 字楼

22/F, Great Eagle Centre, 23 Harbour Road

Wanchai, Hong Kong Special Administrative Region

The People's Republic of China

电话号码  
(852) 28284688

传真号码  
(852) 28271018

电传号码

代理人在该局的注册号:  
72001

通信地址: 如果未委托/未委托过代理人或共同代表, 并把上栏中的地址作为通信的专门地址, 在此方格作出标记。

续第III栏 其他申请人和/或(其他)发明人  
如果以下各小栏均未使用, 请求书中不应包括此页

姓名(或名称)和地址: (姓在前, 名在后; 法人应填写正式全称。地址应包括邮政编码和国名。如果下面未指明居所, 则本栏中指明地址的所属国为申请人的居所(即, 国家名称))

张伟  
ZHANG, Wei

中国河南省新乡市新汲路 92 号 453003  
No. 92 Xinji Road, Xinxiang City, He'nan Province, 453003 China

该人是  
 申请人

申请人和发明人

发明人(如果选择此方格不必填写以下诸项。)

申请人在该局的注册号:

国籍(国家名称): CN

居所(国家名称): CN

该人是对下列国家的申请人:  所有指定国  除美国以外的所有指定国  美国  补充栏中注明的国家

姓名(或名称)和地址: (姓在前, 名在后; 法人应填写正式全称。地址应包括邮政编码和国名。如果下面未指明居所, 则本栏中指明地址的所属国为申请人的居所(即, 国家名称))

刘宇珠  
LIU, Yuzhu

中国河南省新乡市新汲路 92 号 453003  
No. 92 Xinji Road, Xinxiang City, He'nan Province, 453003 China

该人是  
 申请人

申请人和发明人

发明人(如果选择此方格不必填写以下诸项。)

申请人在该局的注册号:

国籍(国家名称): CN

居所(国家名称): CN

该人是对下列国家的申请人:  所有指定国  除美国以外的所有指定国  美国  补充栏中注明的国家

姓名(或名称)和地址: (姓在前, 名在后; 法人应填写正式全称。地址应包括邮政编码和国名。如果下面未指明居所, 则本栏中指明地址的所属国为申请人的居所(即, 国家名称))

该人是  
 申请人

申请人和发明人

发明人(如果选择此方格不必填写以下诸项。)

申请人在该局的注册号:

国籍(国家名称):

居所(国家名称):

该人是对下列国家的申请人:  所有指定国  除美国以外的所有指定国  美国  补充栏中注明的国家

姓名(或名称)和地址: (姓在前, 名在后; 法人应填写正式全称。地址应包括邮政编码和国名。如果下面未指明居所, 则本栏中指明地址的所属国为申请人的居所(即, 国家名称))

该人是  
 申请人

申请人和发明人

发明人(如果选择此方格不必填写以下诸项。)

申请人在该局的注册号:

国籍(国家名称):

居所(国家名称):

该人是对下列国家的申请人:  所有指定国  除美国以外的所有指定国  美国  补充栏中注明的国家

其余申请人和/或发明人注明在另一续页中。

## 第V栏 国家的指定 在相应的方格中作出标记, 至少选择一项

按照细则 4.9(a) 规定指定下列国家或地区:

地区专利

AP ARIPO 专利: GH 加纳, GM 冈比亚, KE 肯尼亚, LS 莱索托, MW 马拉维, MZ 莫桑比克, SD 苏丹, SL 塞拉利昂, SZ 斯威士兰, TZ 坦桑尼亚联合共和国, UG 乌干达, ZM 赞比亚, ZW 津巴布韦, 以及任何同时是哈拉雷协定缔约国和 PCT 缔约国的国家 (如果要求得到其他的保护或待遇, 请在虚线上注明)

.....

EA 欧亚专利: AM 亚美尼亚, AZ 阿塞拜疆, BY 白俄罗斯, KG 吉尔吉斯斯坦, KZ 哈萨克斯坦, MD 摩尔多瓦共和国, RU 俄罗斯联邦, TJ 塔吉克斯坦, TM 土库曼斯坦, 以及任何同时是欧亚专利公约缔约国和 PCT 缔约国的国家

EP 欧洲专利: AT 奥地利, BE 比利时, BG 保加利亚, CH 和 LI 瑞士和列支敦士登, CY 塞浦路斯, CZ 捷克共和国, DE 德国, DK 丹麦, EE 爱沙尼亚, ES 西班牙, FI 芬兰, FR 法国, GB 英国, GR 希腊, HU 匈牙利, IE 爱尔兰, IT 意大利, LU 卢森堡, MC 摩纳哥, NL 荷兰, PT 葡萄牙, RO 罗马尼亚, SE 瑞典, SI 斯洛文尼亚, SK 斯洛伐克, TR 土耳其, 以及任何同时是欧洲专利公约缔约国和 PCT 缔约国的国家。

OA OAPI 专利: BF 布基纳法索, BJ 贝宁, CF 中非共和国, CG 刚果, CI 科特迪瓦, CM 喀麦隆, GA 加蓬, GN 几内亚, GQ 赤道几内亚, GW 几内亚比绍, ML 马里, MR 毛里塔尼亚, NE 尼日尔, SN 塞内加尔, TD乍得, TG 多哥, 以及任何同时是非洲知识产权组织缔约国和 PCT 缔约国的国家 (如果要求得到其他保护或待遇, 请在虚线上注明)

.....

国家专利(如果要求得到其他保护或待遇, 请在虚线上注明)

AE 阿拉伯联合酋长国.....  
 AG 安提瓜和巴布达.....  
 AL 阿尔巴尼亚.....  
 AM 亚美尼亚.....  
 AT 奥地利.....  
 AU 澳大利亚.....  
 AZ 阿塞拜疆.....  
 BA 波斯尼亚和黑塞哥维那.....  
 BB 巴巴多斯.....  
 BG 保加利亚.....  
 BR 巴西.....  
 BY 白俄罗斯.....  
 BZ 伯利兹.....  
 CA 加拿大.....  
 CH 和 LI 瑞士和列支敦士登.....  
 CN 中国.....  
 CO 哥伦比亚.....  
 CR 哥斯达黎加.....  
 CU 古巴.....  
 CZ 捷克共和国.....  
 DE 德国.....  
 DK 丹麦.....  
 DM 多米尼加.....  
 DZ 阿尔及利亚.....  
 EC 厄瓜多尔.....  
 EE 爱沙尼亚.....  
 ES 西班牙.....  
 FI 芬兰.....  
 GB 英国.....  
 GD 格林纳达.....

GE 格鲁吉亚.....  
 GH 加纳.....  
 GM 冈比亚.....  
 HR 克罗地亚.....  
 HU 匈牙利.....  
 ID 印度尼西亚.....  
 IL 以色列.....  
 IN 印度.....  
 IS 冰岛.....  
 JP 日本.....  
 KE 肯尼亚.....  
 KG 吉尔吉斯斯坦.....  
 KP 朝鲜民主主义人民共和国.....  
 KR 韩国.....  
 KZ 哈萨克斯坦.....  
 LC 圣卢西亚.....  
 LK 斯里兰卡.....  
 LR 利比里亚.....  
 LS 莱索托.....  
 LT 立陶宛.....  
 LU 卢森堡.....  
 LV 拉脱维亚.....  
 MA 摩洛哥.....  
 MD 摩尔多瓦共和国.....  
 MG 马达加斯加.....  
 MK 前南斯拉夫马其顿共和国.....  
 MN 蒙古.....  
 MW 马拉维.....  
 MX 墨西哥.....  
 MZ 莫桑比克.....  
 NI 尼加拉瓜.....  
 NO 挪威.....

NZ 新西兰.....  
 OM 阿曼.....  
 PG 巴布亚新几内亚.....  
 PH 菲律宾.....  
 PL 波兰.....  
 PT 葡萄牙.....  
 RO 罗马尼亚.....  
 RU 俄罗斯联邦.....  
 SC 塞舌尔.....  
 SD 苏丹.....  
 SE 瑞典.....  
 SG 新加坡.....  
 SK 斯洛伐克.....  
 SL 塞拉利昂.....  
 SY 叙利亚.....  
 TJ 塔吉克斯坦.....  
 TM 土库曼斯坦.....  
 TN 突尼斯.....  
 TR 土耳其.....  
 TT 特立尼达和多巴哥.....  
 TZ 坦桑尼亚联合共和国.....  
 UA 乌克兰.....  
 UG 乌干达.....  
 US 美国.....  
 UZ 乌兹别克斯坦.....  
 VC 圣文森特和格林纳丁斯.....  
 VN 越南.....  
 YU 塞尔维亚和黑山.....  
 ZA 南非.....  
 ZM 赞比亚.....  
 ZW 津巴布韦.....

以下各方格用于指定本表公布之后加入 PCT 的国家:

预防性指定声明: 除以上指定外, 申请人按照细则 4.9(b) 还做出除在补充栏中指明的从此声明范围内排除的任何指定以外的 PCT 所允许的所有其它指定。申请人声明: 这些补充指定是以确认为条件, 并且在自优先权日起 15 个月期限届满前尚未被确认的任何指定应认为被申请人在该期限届满时撤回。(确认(包括费用)应在上述 15 个月内送达受理局。)

**第VI栏 优先权要求**

要求下列在先申请的优先权

在先申请的申请日 (日/月/年)	在先申请的申请号	在先申请是:		
		国家申请: 国家或WTO成员	地区申请: 地区专利局	国际申请: 受理局
(1)				
(2)				
(3)				
(4)				

 其它优先权要求在补充栏中指明。

请受理局准备并向国际局递交上面指明的在先申请的证明副本(仅当提交在先申请的局是本国际申请的受理局)。

 全部  第(1)项  第(2)项  第(3)项  第(4)项  第(5)项  其它, 见补充栏

\*如果在先申请是一项 ARIPO 申请, 至少指明一个在先申请为其提出的保护工业产权巴黎公约成员国或者世贸组织成员(细则 4.10(b) (ii))。

**第VII栏 国际检索单位**

国际检索单位 (ISA) 的选择 (如果两个或者多个国际检索单位是主管进行国际检索的单位, 请填写所选择的单位, 可使用两个

字母的代码来表示):

**ISA/ CN**

请求使用在先检索的结果; 在先检索的情况 (如果在先检索已由国际检索单位进行或已向国际检索单位请求):

日期(日/月/年) ..... 号码 ..... 国家(或地区专利局) .....

**第VIII栏 声明**

第 VIII 栏中(i)到(v)包括下列声明 (标注下面适用的方格并且在右栏中指明每种声明的份数):

声明的份数

<input type="checkbox"/> VIII 栏(i) 发明人身份声明	:
<input type="checkbox"/> VIII 栏(ii) 申请人在国际申请日有权申请和被授予专利的声明	:
<input type="checkbox"/> VIII 栏(iii) 申请人在国际申请日有权要求在先申请的优先权的声明	:
<input type="checkbox"/> VIII 栏(iv) 发明人资格声明 (仅为了指定美国的目的)	:
<input type="checkbox"/> VIII 栏(v) 不影响新颖性的公开或缺乏新颖性的例外的声明	:

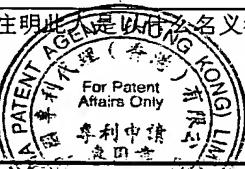
## 第 5 页

## 第IX栏 清单; 申请语言

本国际申请包括:		本国际申请还附有下列文件(标注下面适用的方格, 并且在右栏指明每种文件的份数)
(a) 下列纸页的数目:		
请 求 书	: 5 页	<input checked="" type="checkbox"/> 费用计算页 : 1
(包括声明页)		<input type="checkbox"/> 原始单独委托书 :
说 明 书	: 10 页	<input type="checkbox"/> 原始总委托书 :
(除序列表和/或与序列表相关的表格)		<input type="checkbox"/> 总委托书副本: 如有的话, 登记号: _____
权 利 要 求	: 5 页	<input type="checkbox"/> 缺签字的解释 :
摘 要	: 1 页	<input type="checkbox"/> 在第 VI 栏中以项码 _____ 注明的优先权文件 :
附 图	: 0 页	<input type="checkbox"/> 国际申请的译文(语言): _____
小 计	: 21 页	<input type="checkbox"/> 关于微生物或其它生物材料保藏的单独说明 :
序列表	: _____ 页	<input type="checkbox"/> 计算机可读形式的序列表 (指明载体的类型和数目)
与序列表相关的表格: _____ 页		<input checked="" type="checkbox"/> 仅根据细则 13 之三, 为了国际检索的目的 (不作为国际申请的一部分)提交副本 :
(用纸件提交以上两种文件时的实际页数, 是否也提交计算机可读形式的序列表: 见下面(c))		<input checked="" type="checkbox"/> (仅当左栏的方格(b)(i)或(c)(i)被标注时)适用时, 包括根据细则 13 之三, 为了国际检索的目的提交附加的副本 :
总 计:	21 页	<input checked="" type="checkbox"/> 以及关于识别左栏提到的序列表副本的相关说明 :
(b) <input type="checkbox"/> 仅以计算机可读形式提交 (行政规程 801 (a) (i))		<input type="checkbox"/> 与序列表相关的计算机可读形式的表格(指明载体的类型和数目)
(i) <input type="checkbox"/> 序列表		<input checked="" type="checkbox"/> 根据行政规程 802 (b) 之四, 仅为了国际检索的目的 (不作为国际申请的一部分)提交副本 :
(ii) <input type="checkbox"/> 与序列表相关的表格		<input checked="" type="checkbox"/> (仅当左栏的方格(b)(ii)或(c)(ii)被标注时)适用时, 包括根据行政规程 802 (b) 之四, 为了国际检索的目的提交附加的副本 :
(c) <input type="checkbox"/> 同时以计算机可读形式提交 (行政规程 801 (a) (ii))		<input checked="" type="checkbox"/> 以及关于识别左栏提到的与序列表相关的表格副本的相关说明 :
(i) <input type="checkbox"/> 序列表		<input type="checkbox"/> 其他 (特别说明): _____
(ii) <input type="checkbox"/> 与序列表相关的表格		
含有以下文件之载体(磁盘、CD-ROM、CD-R 或其它)的类型和数目:		
<input type="checkbox"/> 序列表: _____		
<input type="checkbox"/> 与序列表相关的表格: _____		
(附加的副本在右栏 9(ii) 和/或 10(ii) 项中指明)		
建议把图号为 _____ 的附图和摘要一起公布。		提交国际申请的语言: 中文

## 第IX栏 申请人或代理人签字或盖章

在每一签字旁注明签字人姓名, 如果从请求书中看不出此人的职务, 还要注明此人是以什么名义签字的。



由受理局填写

29. 10月 2003 (29.10.03)

附图:

 收到: 未收到:

1. 据称的国际申请文件的实际收到日期:		附图:	
3. 由于随后(但在期限内)收到补充国际申请的文件或附图, 更改的实际收到日期:			
4. 收到(在期限内)根据 PCT 第 11(2)条进行的改正的日期:			
5. 国际检索单位: ISA/ (如果有两个或多个主管单位)		6. <input type="checkbox"/> 检索本的递交推迟到缴纳检索费后	

由国际局填写

国际局收到登记本的日期:

PCT

## 费用计算页

## 请求书附件

申请人或代理人的档案号 FPCH03160023

由受理局填写

国际申请号

PCT/CN 03/00916

受理局日期印章 29.10月2003(29.10.03)

申请人 刘宗来 等

## 规定费用的计算

1. 传送费 CNY 500 T

2. 检索费 CNY 1500 S

由 ISA/ 进行国际检索。  
(如果该国际申请有几个主管国际检索单位, 写明被选择进行国际检索的国际检索单位名称。)

3. 国际费

## 基本费

当第 IX 栏(b)和/或(C)适用时, 填写小计页数 }  
当第 IX 栏(b)和 (C)不适用时, 填写总计页数 }

21 页

b1 前 30 页 CHF 650 b1

b2 超过 30 的页数 x CHF 15 = b2

b3 附加部分(仅当根据规程 801(a)(i), 用计算机可读形式提交序列表和/或与序列表相关的表格, 或根据规程 801(a)(ii), 用计算机可读形式和纸件提交):

400 x 每页附加费 = b3

把 b1、b2 和 b3 的数额相加, 总数填入 B 栏中 CHF650 B

指定费  
本国际申请包含 全部 指定 CHF700 D

5 x CHF140 = CHF337.5 I

把 B 栏和 D 栏数额相加, 填入 I 栏中

(某些国家的申请人有权减缴 75% 的国际费, 如果申请人(或所有申请人)有此权利, 把 B 栏和 D 栏相加所得总额的 25% 填入 I 栏中。)

4. 优先权文件费(如果有的话) P

5. 应缴费用总额  
把 T、S、I 和 P 栏数额相加, 并将结果填入总计栏 指定费随后缴纳。

## 缴费方式

<input checked="" type="checkbox"/> 授权从帐户中扣除(参见下面)	<input type="checkbox"/> 银行汇款	<input type="checkbox"/> 有价证券
<input type="checkbox"/> 支票	<input type="checkbox"/> 现金	<input type="checkbox"/> 其他(明确指出)
<input type="checkbox"/> 邮政汇款	<input type="checkbox"/> 印花税票	

## 有关帐户扣除(或信贷)的授权

(并非所有受理局都允许使用这种缴费方式)

 被授权从本人帐户中扣除上面指明的费用总额。 被授权从本人帐户中扣除上面指明的费用总额中  
不足部分或存入多余部分  
(仅在受理局的帐户允许的条件下此方格可作标记)。

受理局: RO/CN

账号:

姓名:



## 显色剂树脂组合物及其乳液和制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种显色剂树脂组合物，具体涉及一种无碳复写纸专用的显色剂树脂组合物。还涉及含有这种显色剂树脂组合物的显色剂树脂乳液，以及其制备方法。

### 背景技术

以往国际上研究无碳复写纸专用树脂显色剂及其方法有如下两种工艺路线。

一种是偏重于单一水杨酸锌类结构。该类树脂虽有低温显色速度快，色泽鲜艳的优点，但存在显色浓度淡，耐光老化性能差等缺陷。这类树脂研究以日本为代表，并申报了专利，如特开平11-129614公开显色剂成份及用该显色剂制成的压敏复写材料。特开平10-217607公开的是显色剂成份及用该显色剂制成的压敏复写材料。特开2001-261628公开了水杨酸衍生物多价金属盐的制法。特开2001-261629公开了水杨酸衍生物的制法。特开2001-169424公开了水杨酸衍生物的制法。特开2000-109448公开了水杨酸衍生物的制法。特开2000-239224公开了水杨酸衍生物的制法。特开2000-168231公开了压敏纸显色乳液的制造。特开平6-135132公开了压敏纸显色乳液的制造。特开平6-293699公开了水杨酸衍生物的制法及其金属盐在显色剂中的使用。特开平8-53536公开了水杨酸树脂多价金属盐的制法和用途。特开平6-227117公开了水杨酸衍生物的制法及其金属盐在显色剂中的使用等。

申报的中国专利有：CN1031235A，CN87107802A，CN88102163A，CN1229032A，CN1247130A，CN1276299A，CN1040377A等。但以上专利均属单一的水杨酸锌类树脂结构，其产品存在前述指出的缺陷。

另一种是偏重于单一的酚醛树脂类结构。该类树脂的优点是显色浓度深，字迹耐光老化性能好，但存在色泽不鲜艳，涂层在

空气中放置易变黄，特别是低温显色速度慢是其突出缺点。这类树脂研究以美国为代表，并申报了专利，如 US54020185、US5017546。以烷基取代酚、甲醛和金属化合物为原料进行缩合而获得的产物。

5 本发明人的专利 CN1200378A 公开了一种新的显色剂树脂组合物，其为多价金属有机羧酸盐与酚醛树脂的接枝共聚共混物。其克服上述两类树脂显色剂的缺陷。但是该组合物仍然具有低温显色速度慢，色泽不鲜艳，乳液不易稳定等缺点。

10 本发明人意外地发现，通过引入特定的长链烯基苯结构，克服了以往的显色剂树脂组合物的缺陷。形成一种迄今为止比较理想的树脂显色剂，其既有低温显色速度快，色泽鲜艳，又有显色浓度深，字迹光老化性能优良，涂层光老化不易变黄等优点。在此基础上完成了本发明。

#### 发明内容

15 因此，本发明的目的在于公开一种新的显色剂树脂组合物。其组份主要为芳基羧酸多价金属盐聚合物与酚醛树脂的接枝共聚共混物，用作无碳复写纸显色剂，以克服上述两类树脂显色剂的缺陷。

) 20 本发明的目的还在于公开一种新的显色剂树脂乳液。其组份主要为本发明的新型显色剂树脂组合物。

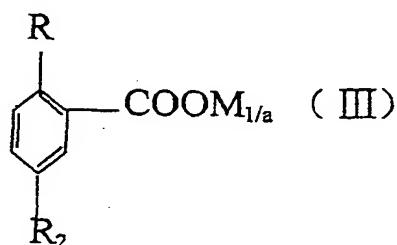
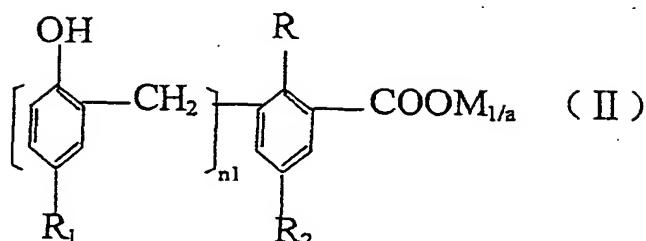
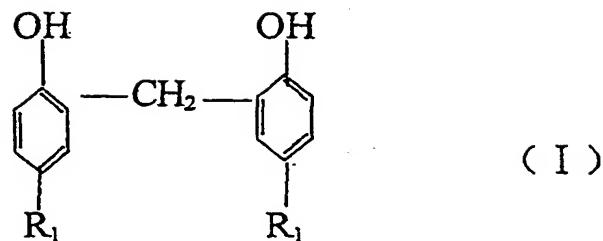
本发明的目的也在于公开一种制备本发明的新型显色剂树脂组合物的方法。

本发明的目的也在于公开一种制备本发明的新型显色剂树脂乳液的方法。

25 具体实施方式

具体地说，本发明涉及一种显色剂树脂组合物，其含有：

- (1) 下式 I 所表示的酚醛树脂：和
- (2) 下式 II 和 III 所表示的酚醛树脂与取代的芳基羧酸多价金属盐聚合物的接枝共聚共混物：



式中，

取代基 R 为 C1 ~ C4 直链烷基、羟基或卤素；

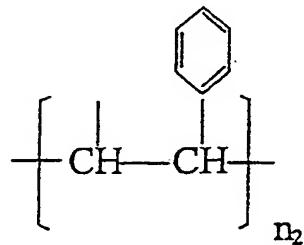
$R_1$  各自对立地为  $C_1 \sim C_{12}$  直链或支链烷基,  $C_1 \sim C_{12}$  卤代烃基,

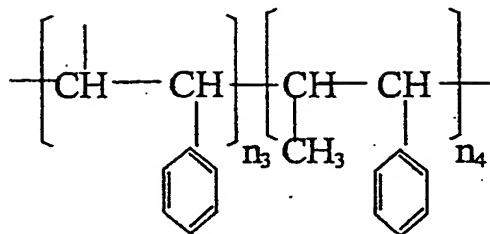
$C_6 \sim C_{12}$  芳基,  $C_7 \sim C_{12}$  芳烷基;

$$n_1 = 1-2;$$

M 为多价金属离子，a 表示 M 的化合价；

10  $R_2$  的结构为





其中,  $n_2$  为 1-100, 优选 1-10 的整数。 $n_3+n_4$  为 1-100, 优选 1-10 的整数。

本发明采用以下步骤制备这种新型显色剂树脂组合物。

(1) 以如下通式 IV 的取代的芳基羧酸或其酯、烯基苯为原料, 在催化剂作用下, 于惰性溶剂中合成取代的芳基羧酸与烯基苯的聚合物, 其再与多价金属离子反应形成取代的芳基羧酸多价金属盐聚合物作为中间体;



其中, R 的定义如上;

(2) 熔融对位取代的苯酚、通式 IV 的取代的芳基羧酸、金属氧化物、催化剂的混合物并进行反应;

(3) 向步骤 2 的反应产物中步骤 1 的中间体, 在 80-150℃ 下反应 30-150 分钟;

(4) 步骤 3 的反应产物在 80-130℃ 与醛进行回流反应 1-10 小时;

(5) 在 0.02-0.06Mpa 真空度、90-150℃ 的温度下使步骤 4 的反应产物脱水; 和

(6) 将脱水后的产物冷却、粉碎至要求粒度。

其中, 步骤 2 中取代的芳基羧酸与对位取代的苯酚的摩尔比为 0.05~1.55: 1.0, 金属氧化物与取代的芳基羧酸的摩尔比为

0.02 ~ 1.30: 1.0; 步骤 3 中取代的芳基羧酸金属盐与对位取代的苯酚的摩尔比为 0.05 ~ 5.0: 1.0; 步骤 4 中醛与对位取代的苯酚的摩尔比为 0.06 ~ 2.0: 1.0。反应最好在 N<sub>2</sub> 气保护下进行。

制备所用对位取代的苯酚包括直链烷基或异构烷基苯酚、芳基苯酚、芳烷基苯酚或其混合物，卤代苯酚等。具体包括对甲基苯酚、对乙基苯酚、对丙基苯酚、对丁基苯酚、对叔丁基苯酚、对戊基苯酚、对己基苯酚、对庚基苯酚、对辛基苯酚、对特辛基苯酚、对壬基苯酚、对癸基苯酚、对十一烷基苯酚、对十二烷基苯酚，以及它们的异构体，对氯苯酚、对溴苯酚、对苯基苯酚、对苯烷基苯酚等。

所述的烯基苯类包括：乙烯基苯、丙烯基苯、异丙烯基苯、丁烯基苯、异丁烯基苯、丁二烯基苯等。

所述的取代的芳基羧酸包括：C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> 直链烷基苯基羧酸、卤代苯基羧酸、水杨酸，及其酯。

所述的金属氧化物包括金属 Ca、Mg、Ba、Cu、Cd、Al、Zn、Cr、In、Sn、Co、Ni、Ti 等的氧化物。

所述的醛类包括：甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛、苯甲醛等。最常用的是 37 重量% 或 50 重量% 的甲醛水溶液。

所述的惰性有机溶剂为不含苯的有机氯、醇、醚、酮等溶剂。具体包括氯乙烷、二氯乙烷、三氯甲烷、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、异丙醇、异丁醇、丙醚、异丙醚、丁醚、异戊醚、丙酮、丁酮、戊酮、己酮、己二酮、庚酮、环己酮等。

所述的取代的芳基羧酸多价金属盐聚合物最好是锌盐的聚合物。

所述的催化剂一般为酸性或碱性催化剂，或指定的表面活性剂。

在乳化剂作用下，将本发明的显色剂树脂组合物经乳化机乳化，得到平均粒径小于 1.5 μm 的水包油型乳液。

用本发明的树脂乳液配成的 CF 涂层与目前国际市场的美国某公司市售 HRJ14508 (对照品 1) 和台湾某公司市售 80H (对照

品 2) 树脂配成的 CF 涂层进行比较, 结果如下:

表一 不同树脂显色剂 CF 涂层显色浓度比较

湿度 RH43% 温度 20℃

树脂	显色值			涂布量 g/m <sup>2</sup>
	ΔE 10s	ΔE 1min	ΔE 24h	
对照品 1	68.16	74.62	76.68	5.58
对照品 2	76.76	77.29	80.79	5.76
本发明	81.58	81.86	84.91	5.60

表二 不同树脂显色剂 CF 涂层显色速度比较

湿度 RH43% 温度 20℃

树脂	显色值		差值 ΔE 1min-10s	涂布量 g/m <sup>2</sup>
	ΔE 10s	ΔE 1min		
对照品 1	68.16	74.62	6.46	5.58
对照品 2	76.76	77.29	0.53	5.76
本发明	81.58	81.86	0.28	5.60

表三 不同树脂显色剂 CF 涂层字迹光老化比较

湿度 RH43% 温度 20℃

树脂	字迹光老化 (紫外灯 4h)			涂布量 g/m <sup>2</sup>
	老化前显色值	老化后显色值	保留率%	
对照品 1	76.68	66.41	86.60	5.62
对照品 2	80.79	71.74	88.80	5.57
本发明	84.91	74.40	87.20	5.54

表四 不同树脂显色剂 CF 涂层光老化后显色值比较

树脂	涂层光老化 (紫外灯 4h 后打印)			湿度 RH43% 温度 20℃ 涂布量 g/m <sup>2</sup>
	ΔE 10s	ΔE 1min	ΔE 24h	
对照品 1	56.91	68.65	74.30	5.80
对照品 2	72.99	74.15	76.74	5.75
本发明	78.50	79.23	80.09	5.77

## 试验条件：

1. 打印机一律用 EPSEN-III 型打字机打印，三档四联。
2. 显色值用北京康光 SC-80 色彩色差仪测得。
3. CF 配方用相同配方，手工涂布。
4. CF 配方：

水	70ml
分散剂	1.3g
瓷土	17.5g
碳酸钙	18g
煅烧瓷土	8.5g
淀粉胶 (12%)	65ml
树脂	17g
丁苯胶乳	8g

5、数据测试步骤：按 CF 配方配制成的 CF 浆料，手工涂布于纸片上，晾干后称重，计算涂布量。在 EPSEN-III 型打字机上的三档四联打印后，以 SC-80 色彩色差仪测其显色值。并记录湿度、温度、老化条件。

以下通过实施例对本发明作进一步说明

15 实施例 1：

向反应釜加入水杨酸 300 重量份、异丙醇 300 重量份、对甲苯磺酸 15 重量份，在 80℃ 条件下通过高位罐，用 5 小时时间加

入 565 重量份乙烯基苯，加料完毕后，保持此温度继续搅拌反应 2 小时，除去异丙醇，加入氧化锌 88 重量份，90℃反应 2 小时。制成中间体 1 备用。

#### 实施例 2：

在反应釜内加入水杨酸 300 重量份、二氯乙烷 400 重量份、硫酸 30 重量份，在 50℃ 搅拌条件下，通过高位罐，用 7 小时时 10 间加入 512 重量份的丙烯基苯，保持此温度，继续搅拌反应 2 小时，加入 5% 的氢氧化钠 490 重量份，中和硫酸，分去水层，用 500 重量份的水洗涤物料，分去水层，蒸馏除去二氯乙烷，加氧化锌 90 重量份，在 95℃ 条件下反应 4 小时。制成中间体 2 备用。

#### 实施例 3：

向反应釜内加入水杨酸 300 重量份，环己酮 500 重量份、氯化锌 10 重量份，在 70℃ 搅拌条件下，通过高位罐用 4 小时加入 580 重量份丁二烯基苯，加料完毕后，保持此温度，继续搅拌反 15 应 2 小时，除去环己酮，加入氧化锌 95 重量份，在 100℃ 条件下反应 6 小时。制成中间体 3 备用。

#### 实施例 4：

向反应釜内加入水杨酸甲酯 300 重量份、三氯甲烷 600 重量份，硫酸 40 重量份，在 50℃ 条件下，通过高位罐用 5 小时时间，加入 334 重量份丁烯基苯，加料完毕后，保持此温度继续搅拌 2 小时，283 重量份 45% 的氢氧化钠水溶液，控制温度 100℃，水解 4 小时，用硫酸溶液中和至 PH 值 6，分离水层，用 500 重量份水洗涤，蒸出三氯甲烷，加入氧化锌 80 重量份、在 100℃ 条件下反 25 应 6 小时。制成中间体 4 备用。

#### 实施例 5：

在反应釜中加入叔丁基苯酚 180 重量份、水杨酸 25 重量份、氧化锌 8 重量份，升温熔融，物料全熔后，加入 520 重量份中间体 1，控制 95℃ 反应 1.5 小时，加入甲醛 50 重量份，釜温保持 102℃，回流 1 小时，然后在 0.07Mpa 真空下，脱水 5 小时，出料、30 冷却、粉碎。得到显色剂树脂组合物 1。

实施例 6:

在反应釜中加入仲辛基苯酚 247 重量份、水杨酸 40 重量份、氧化锌 12 重量份、对甲苯磺酸 8 重量份，升温熔融，物料熔融后，加入 416 重量份中间体 2，控制 100℃ 反应 1 小时，加入甲醛 100 重量份，釜内保持 102℃，回流 2 小时，然后在 0.06Mpa 真空下，脱水 7 小时，出料，冷却、粉碎。得到显色剂树脂组合物 2。

实施例 7:

在反应釜中加入对氯苯酚 308 重量份、水杨酸 50 重量份、氧化锌 15 重量份，对甲苯磺酸 5 重量份，升温熔融，物料熔融后，加入 624 重量份中间体 3，控制 105℃ 反应 1 小时，加入甲醛 100 重量份，釜内保持 100℃，回流 3 小时，然后在 0.04Mpa 真空下，脱水 8 小时，出料，冷地、粉碎。得到显色剂树脂组合物 3。

实施例 8:

在反应釜中加入对苯基苯酚 342 重量份、水杨酸 50 重量份、氧化锌 14 重量份、对甲苯磺酸 3 重量份，升温熔融，物料熔融后，加入 408 重量份中间体 4，控制温度 110℃ 反应 30 分钟，加甲醛 120 重量份，釜内保持 100℃，回流 3 小时，然后在 0.04Mpa 真空下，脱水 8 小时，出料，冷却、粉碎。得到显色剂树脂组合物 4。

实施例 9:

将 400 重量份上述实施例 5 所得的树脂组合物 1，聚乙烯醇 28 重量份，表面活性剂 2 重量份，水 500 重量份，120℃ 加热 2 小时乳化分散 40 分钟，使物料由油包水转变为水包油，乳液降温至 40℃，出料、检验、包装。得到显色剂树脂乳液 1。其性能见表五：

实施例 10:

使用实施例九的相同步骤，除了用显色剂树脂组合物 2-4 来替代显色剂树脂组合物 1，分别得到显色剂树脂乳液 2-4。其性

能见表五：

**实施例 11：**

将 393 重量份上述实施例 5 所得的树脂组合物 1，改性淀粉 36 重量份，表面活性剂 1 重量份，水 500 重量份，120℃加热 2 小时乳化分散 40 分钟，使物料由油包水转变为水包油，乳液降温至 40℃，出料、检验、包装。得到显色剂树脂乳液 5。其性能见表五：

**对比实施例 1**

在反应釜中加入对丁基苯酚 700 重量份、水杨酸 130 重量份、氧化锌 30 重量份，乙基苯磺酸 2.0 重量份，升温熔融。物料全熔后，加入甲醛 90 重量份，釜温保持 100℃，回流反应 4 小时，在加入有机羧酸盐 80 重量份，反应 1 小时，然后在 0.04Mpa 真空下脱水，脱水温度维持在 120℃，脱水完成后出料、冷却、粉碎、乳化分散得到对比乳液 1。其性能见表五：

15

表五

实例显色剂乳液显色对比表

湿度 RH43% 温度 20℃

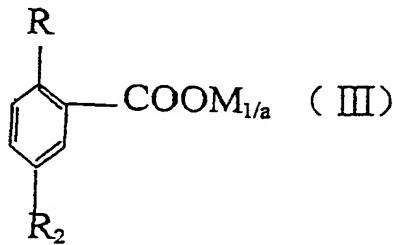
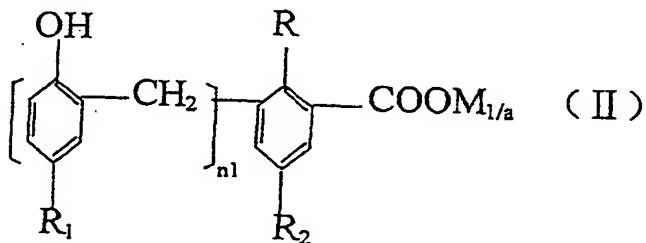
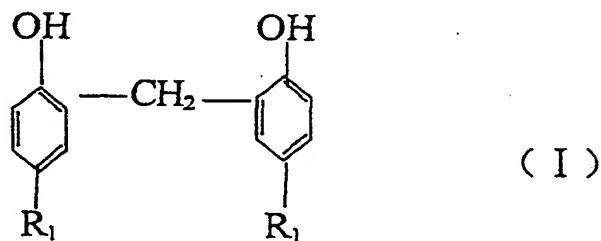
样品	显色速度 $\Delta E_{1min-10s}$	显色浓度 $\Delta E_{24h}$
显色剂乳液 1	0.52	87
显色剂乳液 2	0.59	88
显色剂乳液 3	0.45	87
显色剂乳液 4	0.35	86
显色剂乳液 5	0.30	87
对比例乳液 1	2.80	86

权利要求

1. 一种显色剂树脂组合物，其含有：

组分 1：下式 I 所表示的酚醛树脂：和

5 组分 2：下式 II 和 III 所表示的酚醛树脂与取代的芳基羧酸  
多价金属盐聚合物的接枝共聚共混物：



10 式中，

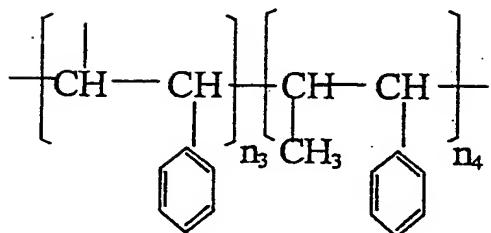
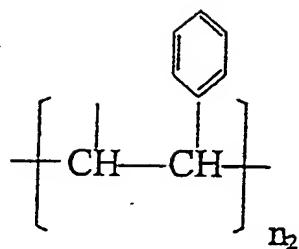
取代基 R 为 C1 ~ C4 直链烷基、羟基或卤素；

R<sub>1</sub> 各自独立地为 C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> 直链或支链烷基，C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> 卤代烃，C<sub>6</sub> ~ C<sub>12</sub> 芳基，C<sub>7</sub> ~ C<sub>12</sub> 芳烷基；

n<sub>1</sub> = 1~2；

15 M 为多价金属离子，a 表示 M 的化合价；

R<sub>2</sub> 的结构为



其中， $n_2$  为 1-100，优选 1-10 的整数。 $n_3+n_4$  为 1-100，优选 1-10 的整数。

5 2. 权利要求 1 所述的显色剂树脂组合物，其特征在于，组分 1 的含量为 5-50 重量%，而组分 2 的含量为 95-50 重量%。

3. 权利要求 1 或 2 所述的显色剂树脂组合物，其特征在于，组分 1 的含量为 10-30 重量%，而组分 2 的含量为 90-70 重量%。

4. 一种显色剂树脂乳液，其含有：

10 (1) 权利要求 1 或 2 的显色剂树脂组合物；和  
 (2) 乳化剂。

5. 权利要求 4 所述的显色剂树脂乳液，其特征在于，乳化剂选自表面活性剂、改性淀粉或聚乙烯醇。

15 6. 一种制备权利要求 1 或 2 所述的显色剂树脂组合物的方法，其包括如下步骤：

(1) 以如下通式 IV 的取代的芳基羧酸或其酯、烯基苯为原料，在催化剂作用下，于惰性溶剂中合成取代的芳基羧酸与烯基苯的聚合物，其再与多价金属离子反应形成取代的芳基羧酸多价金属盐聚合物作为中间体；



其中，R的定义如权利要求1；

(2) 熔融对位取代的苯酚、通式IV的取代的芳基羧酸、金属氧化物、催化剂的混合物并进行反应；

5 (3) 向步骤2的反应产物中步骤1的中间体，在80-150℃下反应30-150分钟；

) (4) 步骤3的反应产物在80-130℃与醛进行回流反应1-10小时；

10 (5) 在0.02-0.06Mpa真空度、90-150℃的温度下使步骤4的反应产物脱水；和

(6) 将脱水后的产物冷却、粉碎至要求粒度。

7. 权利要求6所述的方法，其特征在于，

步骤2中取代的芳基羧酸与对位取代的苯酚的摩尔比为0.05~1.55:1.0，金属氧化物与取代的芳基羧酸的摩尔比为15 0.02~1.30:1.0；

步骤3中取代的芳基羧酸金属盐与对位取代的苯酚的摩尔比为0.05~5.0:1.0；

步骤4中醛与对位取代的苯酚的摩尔比为0.06~2.0:1.0。

8. 权利要求6所述的方法，其特征在于，其中所用惰性有机溶剂选自不含苯的有机氯、醇、醚、酮溶剂。

9. 权利要求8所述的方法，其特征在于，其中所用惰性有机溶剂选自氯乙烷、二氯乙烷、三氯甲烷、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、异丙醇、异丁醇、丙醚、异丙醚、丁醚、异戊醚、丙酮、丁酮、戊酮、己酮、己二酮、庚酮、环己酮。

25 10. 权利要求6所述的方法，其特征在于，其中所用对位取代的苯酚选自烷基苯酚、芳基苯酚、芳烷基苯酚或其混合物。

11. 权利要求10所述的方法，其特征在于，其中所用对位

取代的苯酚选自对甲基苯酚、对乙基苯酚、对丙基苯酚、对丁基苯酚、对叔丁基苯酚、对戊基苯酚、对己基苯酚、对庚基苯酚、对辛基苯酚、对特辛基苯酚、对壬基苯酚、对癸基苯酚、对十一烷基苯酚、对十二烷基苯酚、对氯苯酚、对溴苯酚、对苯基苯酚、对苯烷基苯酚。

12. 权利要求 6 所述的方法，其特征在于，其中所用醛选自甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛、苯醛。

13. 权利要求 6 所述的方法，其特征在于，其中所用醛是 37 重量% 或 50 重量% 的甲醛水溶液。

14. 权利要求 6 所述的方法，其特征在于，其中所用取代的芳基羧酸选自 C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> 直链烷基苯基羧酸、卤代苯基羧酸、水杨酸，及其酯。

15. 权利要求 6 所述的方法，其特征在于，其中所用金属氧化物选自金属 Mg、Ca、Cu、Cd、Al、Zn、Cr、In、Sn、Co、Ni、Ti、Ba 的氧化物。

16. 权利要求 6 所述的方法，其特征在于，其中所用的取代的芳基羧酸金属盐是锌盐。

17. 权利要求 6 所述的方法，其特征在于，其中所用催化剂为酸性或碱性催化剂，或指定的表面活性剂。

18. 权利要求 6 所述的方法，其特征在于，其中所用烯基苯选自乙烯基苯、丙烯基苯、丁烯基苯、丁二烯基苯，异丁烯基苯及环烷烯基苯等。

19. 一种制备权利要求 4 所述的显色剂树脂乳液的方法，其包括如下步骤：

在乳化剂作用下，将权利要求 1 或 2 所述的显色剂树脂组合物经乳化机乳化，得到平均粒径小于 1.5 μm 的水包油型乳液。

20. 权利要求 19 所述的方法，其特征在于，乳化剂包括表面活性剂、改性淀粉或聚乙烯醇。

21. 权利要求 1 所述的显色剂树脂组合物作为无碳复写纸树脂显色剂的用途。

22. 权利要求 4 所述的显色剂树脂乳液作为无碳复写纸树脂显色剂的用途。

## 摘要

5 本发明涉及一种显色剂树脂组合物，其含有：(1)式 I 所表示的酚醛树脂；和 (2)式 II 和 III 所表示的酚醛树脂与取代的芳基羧酸多价金属盐聚合物的接枝共聚共混物。还涉及含有这种显色剂树脂组合物的显色剂树脂乳液，以及其制备方法。本发明的显色剂树脂组合物和显色剂树脂乳液是无碳复写纸专用树脂显色剂，既有低温显色速度快，色泽鲜艳，又有显色浓度深，字迹光老性能优良，涂层在空气中保存不易变黄等优点。是迄今为止  
10 比较理想的树脂显色剂。